5

Souvenir [illegible]
l'auteur,
A Bécha[illegible]

RECHERCHES

SUR LA

PYROXYLINE.

THÈSE DE CHIMIE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG,

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT

le vendredi 19 août 1853, à 2 heures,

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES.

PAR

P. J. A. BÉCHAMP,

de Bassing (Meurthe),

PHARMACIEN, LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES, PROFESSEUR-AGRÉGÉ A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE STRASBOURG.

STRASBOURG,

IMPRIMERIE DE G. SILBERMANN, PLACE SAINT-THOMAS, 3.

1853.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

A. BÉCHAMP.

A M. L. PASTEUR,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG.

Je désire, Monsieur, en vous dédiant cette thèse, vous donner une preuve de ma vive reconnaissance pour vos encouragements, comme pour la bienveillance que vous ne cessez de me témoigner.

A. BÉCHAMP.

FACULTÉ DES SCIENCES.

Professeurs.	Chaires.
MM. DAUBRÉE, doyen	Géologie et minéralogie.
SARRUS, doyen honoraire . . .	Mathématiques pures.
LEREBOULLET	Zoologie et physiologie animale.
FINCK	Mathématiques appliquées.
BERTIN.	Physique.
PASTEUR	Chimie

COMMISSION D'EXAMEN.

MM. PASTEUR, président.
FINCK,
LEREBOULLET, } Examinateurs.

La faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les improuver.

RECHERCHES

SUR LA PYROXYLINE.



INTRODUCTION.

L'acide nitrique fumant jouit de la propriété remarquable d'agir sur certaines substances organiques sans les détruire; il s'y unit en éliminant un équivalent ou plusieurs équivalents d'eau. Dans plusieurs cas, cette élimination d'eau se fait aux dépens de l'hydrogène de la substance et de l'oxygène de l'acide; d'autres fois, il est aussi simple d'admettre que l'élimination de cette eau a eu lieu aux dépens de la matière organique elle-même.

En effet, si la matière organique ne contient pas d'oxygène, il n'est pas possible de douter que l'eau ne soit formée aux dépens de l'oxygène de l'acide nitrique. Lorsque la benzine, par exemple, se transforme en nitrobenzine d'après l'équivalence suivante :



$$C^{12}H^6+AzO^5HO=C^{12}H^5AzO^4+2HO$$

il est impossible de nier que la nouvelle substance ne renferme au moins les éléments de AzO^4.

Mais il n'en est plus de même, lorsque la matière organique est, comme la fécule, la cellulose, la gomme, etc., représentée par du carbone et les éléments de plusieurs équivalents d'eau. Dans ces différents cas, il est difficile de savoir d'où vient l'oxygène qui s'est combiné avec l'hydrogène de l'eau éliminée.

En tirant les conclusions des recherches que j'ai entreprises sur la pyroxyline, j'espère pouvoir démontrer que, dans ces corps aussi, l'hydrogène peut être remplacé par de la vapeur nitreuse, et qu'en même temps de l'acide nitrique peut entrer dans la combinaison.

Mais, avant d'entrer dans le détail des expériences, je vais faire en peu de mots l'historique des faits relatifs à la pyroxyline.

M. Braconnot [1] découvrit en 1832 plusieurs produits de l'action de l'acide azotique fumant sur la fécule, le ligneux et la gomme. A ces produits, il donna le nom collectif de xyloïdine. Il constata : 1° la solubilité de la xyloïdine dans l'acide acétique, et proposa de se servir de cette solution pour recouvrir divers objets d'un enduit imperméable ; 2° sa solubilité dans l'acide chlorhydrique et sa propriété d'être de nouveau précipitée par l'eau de cette dissolution, sans avoir subi aucune altération; 3° sa grande combustibilité, et 4° sa propriété d'absorber l'iode sans se colorer en bleu.

Plus tard, M. Pelouze [2] reprit le travail de Braconnot et l'acheva. Il analysa la xyloïdine de l'amidon, et prouva

[1] *Ann. de chimie et de phys.*, deuxième série, LII, 290.

[2] *Comptes rendus*, VII, 713.

que sa composition répond à celle de la fécule dans laquelle un équivalent d'eau est remplacé par un équivalent d'acide azotique, c'est-à-dire $C^{12}H^{9}O^{9},AzO^{5}$.

M. Dumas[1] la considère comme un corps du même type que l'amidon, dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent de vapeur nitreuse, savoir : $C^{12}H^{9}AzO^{4}O^{10}$, et lui donne, conformément à la théorie, le nom de nitramidine.

M. Pelouze, déjà à cette époque, proposa la nitramidine pour plusieurs applications dans l'artillerie; de plus, il prépara du papier et des tissus de toile et de coton imperméables d'une extrême combustibilité.

Enfin M. Schönbein annonça en 1846 la découverte d'une nouvelle substance explosive, la poudre-coton.

Après l'annonce de M. Schönbein, on étudia comparativement la nitramidine et la pyroxyline. On trouva que ces matières ne sont pas identiques.

Préparation de la pyroxyline. La pyroxyline peut être préparée de plusieurs manières; mais deux méthodes ont seules reçu la sanction de l'expérience.

I. M. Meynier[2] recommande de tremper le coton dans un mélange de trois volumes d'acide nitrique fumant et cinq volumes d'acide sulfurique monohydraté. Il est bon d'attendre que le mélange soit refroidi avant d'y plonger le coton. Au bout de vingt minutes de contact, le coton s'est changé en pyroxyline. Il suffit alors de laver à grande eau et de faire sécher d'abord à l'air libre, puis à 100°, pour avoir un produit qui se conserve bien.

[1] *Traité de chimie appliquée aux arts*, VI, 92

[2] Pelouze et Fremy, *Cours de chimie*, III, 285.

II. M. Gaudin[1] propose de plonger une partie de coton dans un mélange intime de vingt parties d'azotate de potasse et trente parties d'acide sulfurique monohydraté. Au bout de cinq à huit minutes, la transformation est complète. On lave à grande eau le produit de la réaction, etc.

Propriétés de la pyroxyline. MM. Florès Domonte et Ménard[2] trouvèrent que la pyroxyline se dissout dans l'éther ordinaire du commerce légèrement alcoolisé. M. Soubeiran[3], dans une note sur le collodion, constate que le procédé de M. Gaudin donne le plus facilement du coton-poudre soluble, et, suivant M. Gaudin, plus la réaction est forte, plus il y a de pyroxyline soluble formée. M. Payen attribue ce fait à la présence des vapeurs hyponitriques. J'ai fait voir[4] que la température a une grande part dans le phénomène. Si, en effet, on refroidit le mélange de nitrate de potasse et d'acide sulfurique avant d'y plonger le coton et pendant qu'il y est immergé, on obtient de la pyroxyline complétement insoluble, ou qui cède des quantités à peine appréciables de pyroxyline à l'éther alcoolisé.

J'ai constaté depuis que les deux méthodes peuvent donner de la pyroxyline soluble, si on laisse la chaleur due à la réaction échauffer le mélange. La deuxième fournit constamment de la pyroxyline complétement soluble, laissant à peine quelques fibres de coton non altéré qui

[1] *Journal de pharmacie et de chimie,* troisième série, XIV, 263.
[2] *Comptes rendus,* 9 mars 1847.
[3] *Journal de pharmacie et de chimie,* troisième série, XIV, 263.
[4] *Ann. de chimie et de phys.,* troisième série, XXXVII, 207.

ne fulmine pas, tandis que la première en donne d'autant plus que la température du mélange est plus élevée. Ces faits me paraissent expliquer certaines divergences que l'on trouve dans quelques mémoires publiés sur la pyroxyline.

M. Wiggers[1] attribue l'insolubilité de la pyroxyline à une légère couche de liége qui envelopperait les fibres du coton, enveloppe que le mélange ordinaire ne parvient pas à détruire, mais que l'agitation ou l'élévation de la température fait disparaître. Pour répondre à cette objection, j'ai fait l'expérience suivante: un morceau de vieille toile de coton, qui avait servi au moins pendant dix ans, qui avait été souvent lessivé et savonné, sur lequel on ne pouvait plus admettre l'existence d'une couche de liége, a été traité par le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique de Meynier pendant vingt minutes; eh bien, ce vieux linge, devenu pyroxyline, après avoir été lavé et séché, se trouva être insoluble sans l'éther alcoolisé, tandis que celui qui avait été préparé par le mélange de M. Gaudin, encore chaud, fut trouvé presque complétement soluble.

De cette expérience et de celle citée plus haut, on peut conclure qu'il existe deux modifications de la pyroxyline: l'une, insoluble, se forme à froid; l'autre, soluble, se forme à la chaleur qui se développe naturellement par la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrate de potasse et par celle du coton qu'on plonge dans ce mélange.

Les éthers acétiques de l'alcool et de l'esprit de bois dissolvent la pyroxyline. Richier.

[1] *Annuaire de Canstatt pour* 1852.

L'éther acétique en petite quantité transforme la pyroxyline en une masse gommeuse, transparente, que l'agitation, en facilitant l'évaporation de l'éther, réduit en poudre.

L'acétone la dissout, mais en la transformant d'abord en une gelée transpareute.

L'acide acétique concentré, qui dissout la nitramidine, ne dissout pas la pyroxyline.

Le chloroforme et la benzine ne dissolvent pas la poudre-coton.

La pyroxyline détone entre 140 et 150°. Lorsqu'on la maintient à la température de 60 à 80°, elle perd peu à peu de l'acide nitrique, elle devient plus friable et détone déjà avant 100°.

D'après MM. Reuter et Vankerkhoff[1], la pyroxyline éprouve de curieuses réductions par la chaleur humide. L'un des produits fixes de la réaction serait un corps qu'ils ont nommé typhoxyline $= C^{12}H^{8}AzO^{15}$. Ce corps détone avec dégagement de bioxyde d'azote et laisse un résidu de charbon ; il est soluble dans l'acide sulfurique et dans la potasse, mais insoluble dans l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'acide acétique ; néanmoins la solution potassique sursaturée d'acide acétique, précipite par l'acétate de plomb. Suivant d'autres auteurs, il se formerait encore de la nitramidine dans cette réaction.

Suivant M. Vankerkhoff[2], la pyroxyline, sous l'influence de la potasse, engendrerait de l'acide citrique et de l'acide tartrique ou des corps isomères de ces acides.

[1] *Annuaire de chimie*, 1848, 272.

[2] *Ibid.*

Enfin M. Porrett[1] croit avoir isolé une base organique de la pyroxyline.

Composition de la pyroxyline. L'analyse de la pyroxyline a été trouvée facile ; il suffit de placer en avant de l'oxyde de cuivre une très-longue colonne de cuivre métallique, pour empêcher qu'il ne se dégage du bioxyde d'azote. La formule que nous adoptons, parmi le grand nombre de celles qui ont été proposées, est celle de M. Pelouze, savoir : $C^{24}H^{17}O^{17},5AzO^5$. Elle rend le mieux compte des phénomènes.

Tels sont les faits les plus saillants de l'histoire de la pyroxyline. Je vais maintenant exposer les recherches qui me sont propres et les conséquences que j'ai essayé d'en déduire.

Action des bases alcalines sur la pyroxyline. L'action de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque caustiques consiste à enlever les éléments nitriques de la pyroxyline.

Action de l'ammoniaque. Si l'on fait passer un courant d'ammoniaque sur de la pyroxyline humide contenue dans un tube horizontal, le gaz est vivement absorbé et la pyroxyline s'échauffe d'abord considérablement. On laisse passer le gaz tant qu'il est absorbé. Le produit de la réaction, refroidi dans le courant d'ammoniaque, est lavé ensuite dans de l'eau distillée, laquelle enlève de l'azotate d'ammoniaque et des traces de matière organique.

Le produit de cette réaction conserve la forme des fibres du coton, il est encore très-fulminant ; mais il se dissout dans de l'éther plus alcoolisé que celui qu'on emploie pour

[1] *Annuaire de chimie*, 1848, 272.

dissoudre la pyroxyline. Si on laisse réagir l'ammoniaque pendant plus longtemps sur la pyroxyline ainsi altérée, elle la désagrége en continuant d'enlever des éléments nitriques, mais en même temps la matière brunit fortement.

Action de la soude et de la potasse. La pyroxyline se dissout dans une lessive alcaline de potasse ou de soude médiocrement concentrée. Si la dissolution est faite à la température de 60 à 80°, dans une liqueur alcaline qui contient assez de potasse ou de soude pour enlever tout l'acide nitrique de la pyroxyline, et que l'on arrête l'action avant que tout soit dissous, la liqueur filtrée donne, par les acides étendus, un précipité gélatiniforme. Ce précipité est encore nitrique, desséché, il fuse encore, mais il laisse un résidu abondant de charbon. Il est soluble dans l'alcool très-peu éthéré ou bouillant. La dissolution alcoolique éthérée supporte une assez grande quantité d'eau sans se troubler, et l'acétate de plomb ammoniacal détermine dans cette liqueur aqueuse la formation d'un précipité volumineux.

Le précipité plombique contient de 50 à 60 p. 100 d'oxyde de plomb; il renferme des éléments nitriques, car, lorsqu'on le chauffe, il fuse en projetant de tous côtés les produits de la combustion.

Je n'ai pas analysé cette combinaison plombique, parce que sa nature variable me l'a fait regarder comme trop complexe.

On vient de voir que, si l'on arrête à temps l'action de la soude ou de la potasse sur la pyroxyline, les acides déterminent la formation d'un précipité dans la liqueur; si,

au contraire, l'on continue de chauffer en maintenant la température entre 50 et 60°, la liqueur brunit, et, au bout de quelque temps, les acides n'y occasionnent plus de précipité.

J'arrête l'opération un peu avant ce terme, en saturant la liqueur avec précaution par de l'acide sulfurique étendu. J'évapore au bain-marie en consistance sirupeuse et je reprends le résidu par l'alcool ; cet alcool laisse un résidu salin et tient en dissolution, avec les sels qu'il a pu dissoudre, une certaine quantité de sucre. Je dis une certaine quantité de sucre, car le sucre formé se change, par la présence de la potasse ou de la soude, successivement en acide glucique et en acide apoglucique, ou en acides bruns que l'acide chlorhydrique précipite de leur combinaison avec la potasse. C'est cette transformation rapide du sucre en acides bruns qui rend la constatation de sa présence difficile.

Cependant, avec de grandes précautions, en saturant à temps l'alcali excédant, on peut obtenir des quantités notables de sucre dissous dans l'acool.

La formation du sucre a été mise hors de doute par trois expériences faites avec soin. La dissolution alcoolique, dont il est parlé plus haut, a été évaporée et maintenue à la température de l'eau bouillante jusqu'à ce que tout l'alcool se fût dégagé. J'ai fait fermenter le produit sirupeux de cette évaporation ; j'ai constaté le dégagement de l'acide carbonique et sa précipitation par l'eau de chaux. Le résidu de la fermentation a été distillé ; le produit de la distillation, enflammé après avoir été mis en contact avec du carbonate de potasse sec, brûle avec une flamme bleue.

Cette expérience est importante, car elle m'a fait concevoir la possibilité de revenir de la pyroxyline à la matière première; dans tous les cas, elle me montrait déjà que, dans la pyroxyline, la cellulose a conservé son aptitude typique de se transformer en sucre.

Un autre fait digne d'attention, qui ressort de cette expérience, est le suivant : J'ai dit qu'il fallait saturer à point le produit de l'action de la potasse sur la pyroxyline. Si, en effet, on verse un excès d'acide sulfurique dans la liqueur, on en voit se dégager des vapeurs rutilantes. La formation de ces vapeurs marque une seconde phase dans l'action de la potasse, comme on le verra plus loin; elle a une importance théorique qui me paraît grande.

Si l'action des alcalis est difficile à maîtriser ou à limiter, lorsqu'ils agissent en présence de l'eau sur la pyroxyline, il n'en est plus de même lorsqu'on les fait agir sur la dissolution éthéro-alcoolique de cette substance. Dans ce cas, leur action est d'une netteté remarquable.

Action des alcalis sur le collodion.

Action de l'ammoniaque. J'ai fait voir[1] qu'un courant d'ammoniaque liquéfie bientôt la dissolution visqueuse de la pyroxyline dans l'éther alcoolisé. Au bout d'une demi-heure, l'ammoniaque a produit tout son effet, lorsque la liqueur en est saturée. Le produit fluide, versé dans quinze ou vingt fois son volume d'eau, y laisse déposer une poudre légère, floconneuse. Dans cette action, l'ammo-

[1] *Ann. de chimie et de phys.*, troisième série, XXXVII, 207.

niaque a enlevé un équivalent d'acide azotique à la pyroxyline. En effet, l'eau dans laquelle la poudre s'est déposée, a donné, après son évaporation, un résidu présentant tous les caractères de l'azotate d'ammoniaque.

Les analyses que j'ai faites du nouveau composé, conduisent d'ailleurs à la formule $C^{24}H^{17}O^{17},4AzO^{5}$ pour le produit séché à 100°, et à la suivante : $C^{24}H^{17}O^{17}4AzO^{5},HO$, pour celui qui a été séché à 20° sur l'acide sulfurique monohydraté.

L'équivalence suivante rend compte de la formation de ce nouveau composé : $C^{24}H^{17}O^{17}5AzO^{5}+AzH^{3}+HO=$ $C^{24}H^{17}O^{17}4AzO^{5}+AzO^{5}AzH^{4}O$.

La matière nouvelle ne se dissout pas dans l'alcool ni dans l'éther; mais, si l'on ajoute un peu d'éther à l'alcool, ou un peu d'alcool à l'éther, elle se dissout facilement; elle est de nouveau précipitée par l'eau de ces dissolutions éthérées.

L'acide acétique ne la dissout pas, ni à froid ni à chaud.

L'acide chlorhydrique la dissout en la détruisant ; il se dégage du chlore en abondance.

L'acide nitrique fumant la dissout et l'eau précipite cette dissolution. Je n'ai pas analysé le produit de cette précipitation.

Le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant ne la dissout pas; peut-être la pyroxyline est-elle régénérée.

La potasse caustique en dissolution étendue ne la dissout pas non plus.

Elle est électrique par frottement.

Enfin, chauffée dans un tube, au bain d'huile, elle laisse dégager des vapeurs rutilantes vers 145 à 150° et fuse tout à coup à 158°. Il reste du charbon au fond du tube.

Si l'on abandonne à lui-même, pendant quelques jours, le collodion saturé d'ammoniaque, avant de le traiter par l'eau, on remarque que le précipité se forme plus lentement; au bout de plusieurs jours encore, la dissolution ammoniacale brunit, l'eau n'en précipite plus rien; mais en saturant la liqueur aqueuse par un acide, il s'y forme un précipité.

Ces diverses réactions marquent la formation de composés intermédiaires qui fusent tous, mais en laissant un résidu de charbon de plus en plus considérable.

Je n'ai pas analysé ces composés, parce qu'ils ne m'ont pas paru homogènes.

Action de la potasse et de la soude caustiques sur la pyroxyline en dissolution éthéro-alcoolique.

Si l'on ajoute au collodion une dissolution alcoolique de potasse ou de soude, contenant assez de ces bases pour enlever tout l'acide nitrique de la pyroxyline, le collodion se liquéfie tout à coup; il se forme un magma gélatineux que quelques gouttes d'eau réunissent immédiatement en une masse poisseuse, laquelle se sépare complétement du liquide et tombe au fond du vase. L'éther alcoolisé qui surnage ne contient presque plus de matière organique.

La matière poisseuse, dont il vient d'être question, est une combinaison potassique ou sodique tout à fait insoluble dans l'éther ou dans l'alcool éthéré; mais elle se dis-

sout immédiatement dans l'eau, et la dissolution transparente traverse facilement le filtre.

Cette dissolution, traitée par l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, laisse déposer une substance qui a l'apparence d'une gelée de silice : recueillie sur un filtre, elle a été lavée jusqu'à ce que l'eau ne fût plus acide, puis desséchée à une basse température et enfin à 100°.

Propriétés de cette nouvelle substance.

Le produit brut, tel qu'il vient d'être obtenu, se présente en petits fragments amorphes, durs, cassants, jaunâtres, présentant l'apparence de la gomme. Il est complétement insoluble dans l'eau.

L'éther le ramollit sans en dissoudre sensiblement, un peu d'alcool détermine immédiatement la dissolution.

Le chloroforme et la benzine ne le dissolvent pas, ni à froid, ni à chaud.

L'esprit de bois le dissout facilement.

L'acide acétique froid n'en dissout pas ; l'acide bouillant le dissout complétement, mais tout se dépose par le refroidissement.

L'acide chlorhydrique froid en dissout un peu ; l'eau précipite de nouveau cette dissolution. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le dissout avec dégagement de chlore ; si l'on ajoute de l'eau aussitôt que la dissolution est opérée, il se forme de nouveau un précipité ; mais, lorsque le dégagement de chlore a duré quelque temps, la dissolution ne trouble plus par l'eau.

L'acide sulfurique concentré le ramollit sans le dissoudre. L'acide sulfurique étendu ne l'altère pas; il ne le dissout pas, même par l'ébullition.

L'acide nitrique ordinaire l'attaque à peine à froid; l'acide fumant le dissout et l'eau précipite cette dissolution.

La potasse caustique, même étendue, le dissout facilement. Les acides séparent le composé sous son premier aspect.

L'alcool à 93° le dissout à froid; la dissolution traverse facilement les filtres. Si l'on ajoute de l'eau à cette dissolution, elle se trouble; mais le précipité est très-long à se former; il passe à travers les pores du papier; un peu d'éther détermine une plus facile séparation.

Le précipité formé par l'eau dans la dissolution alcoolique, étant bien lavé, représente ce nouveau composé parfaitement pur.

L'alcool laisse une petite quantité de matière insoluble, qui est probablement le premier terme, le même que celui obtenu par l'ammoniaque. Il y en avait toujours trop peu pour pouvoir en faire l'analyse.

Le produit séparé par le filtre de l'eau dans laquelle il s'est déposé, s'agglomère en se desséchant; il a une teinte jaune et un aspect résineux; réduit en poudre, il est blanc. Lorsqu'on le broie dans un mortier, il s'électrise, il adhère aux parois du mortier et les parcelles de poussière se réunissent en houppes.

La dissolution alcoolique, additionnée d'eau jusqu'au moment où elle commence à louchir, donne par l'acétate de plomb ammoniacal un précipité blanc, volumineux, tout

à fait insoluble dans l'eau, qui devient jaunâtre en se desséchant.

Le nouveau composé obtenu par l'action de la potasse, chauffé dans un bain d'huile, résiste à l'action de la chaleur jusque vers 160°, car on n'aperçoit pas de trace de vapeurs rutilantes dans le tube, mais lorsque le thermomètre, qui plonge dans le bain, marque 165°, il fuse tout à coup.

Composition. L'analyse élémentaire a été faite par l'oxyde de cuivre. Une longue colonne de cuivre métallique décomposait complétement le bioxyde d'azote qui aurait pu se dégager.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

I. Poids de la substance $=0^{gr},376$.

Eau $=0^{gr},155$, hydrogène $=0,155\times\frac{1}{9}=0,0172$.

En centièmes, H=4,574.

Acide carboniq. $=0^{gr},428$, carbone $=0,428\times\frac{3}{11}=0,11673$

En centièmes, C=31,044.

II. Poids de la substance, $0^{gr},477$.

Eau $=0^{gr},175$, hydrogène $0,175\times\frac{1}{9}=0,0194$.

En centièmes, H=4,067.

Acide carbonique $=0^{gr},537$, carbone $=0,537\times\frac{3}{11}=0,1465$

En centièmes, C=30,713.

Dosage de l'azote.

L'azote a été dosé par le procédé de M. Dumas

I. Poids de la substance $=0^{gr},311$.

Volume de l'azote sec à zéro et sous la pression de $0^{m},76$

$V_0=24,966.$

Éléments du calcul :

$V=29^{cc},5$, $P_0=0,750$, $t=31^{o}$, $f=33^{mm},5$, $\alpha=0,003665.$

Poids de l'azote $=24,966\times0,0012609=0^{gr},03148.$

En centièmes, Az$=10,122$.

II. Poids de la substance $=0^{gr},513.$

Volume de l'azote sec à zéro et $0^{m},76$

$V_0=36^{cc},165.$

Éléments du calcul :

$V=43^{cc}$, $P_0=0^{m},754$, $t=33^{o}f=37^{mm},5.$

Poids de l'azote$=36.165\times0,0012609=0^{gr},0456.$

En centièmes, Az$=8,889$.

III. Poids de la substance, $0^{gr},377$.

Volume de l'azote sec à 0° et $0^{m},76$ de pression :

$V_0=29^{cc},307.$

Éléments du calcul :

$V=38^{cc}5$, $P_0=0,748$, $t=46^{o}$, $f=72^{mm}.$

Poids de l'azote $=29,307\times0,0012609=0,0369.$

En centièmes, Az$=0,787$.

Moyenne générale des quatre éléments pour 100 parties de la matière analysée :

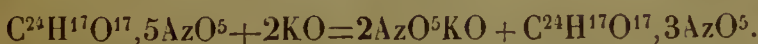
C	=	30,879
H	=	4,320
Az	=	9,599
O	=	55,202
		100,000

La formule la plus simple qu'il soit possible de déduire de ce résultat est : $C^{24}H^{17}O^{17},3AzO^{5}$.

La composition centésimale, calculée d'après cette formule, est :

$$C = 31,372$$
$$H = 3,703$$
$$Az = 9,150$$
$$O = 55,773$$
$$\overline{99,998}$$

D'après cela, l'équivalence suivante rend compte de l'action de la potasse sur la pyroxyline en dissolution éthérée.



$$C^{24}H^{17}O^{17},5AzO^{5}+2KO=2AzO^{5}KO+C^{24}H^{17}O^{17},3AzO^{5}.$$

Et, en effet, l'eau d'où la substance a été séparée donne par évaporation un résidu salin qui colore le sulfate ferreux en rouge au contact de l'acide sulfurique concentré; ce résidu salin, d'ailleurs, ne dégage pas de vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique étendu.

Action des agents réducteurs sur la pyroxyline et ses dérivés.

Hydrogène sulfuré. L'hydrogène sulfuré paraît être sans action sur le collodion, au moins ne voit-on pas de phénomène bien apparent pendant que le gaz traverse la dissolution, même au bout de quelques heures.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le produit de l'action de la potasse. Une dissolution alcoolique un peu éthérée de cette substance est lentement attaquée par l'acide sulfhydrique. Il se forme un dépôt cristallin de soufre et bientôt après un abondant dépôt floconneux. Le dépôt floconneux, recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool éthéré

et séché, se dissout dans l'eau en laissant du soufre pour résidu.

La dissolution aqueuse traitée par l'alcool éthéré laisse déposer une substance blanche, laquelle, recueillie sur un filtre et étalée sur une soucoupe, s'y dessèche en lamelles transparentes qui ont l'aspect de la dextrine. Cette substance est très-azotée, mais elle ne fuse pas. Elle contient du soufre que je n'ai pas encore réussi à enlever.

La dissolution aqueuse de ce nouveau corps précipite par l'extrait de Saturne; je ne l'ai pas encore étudié davantage.

Le même composé se forme quand on dirige un courant d'acide sulfhydrique dans une solution ammoniacale éthérée de pyroxyline.

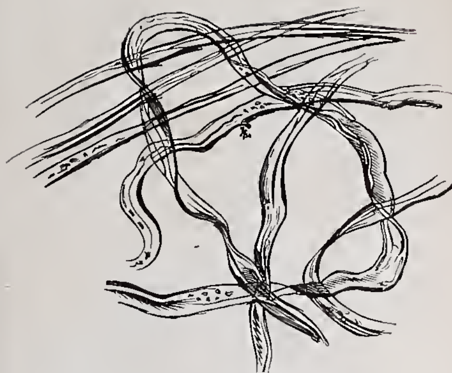
Action de l'acide sulfureux sur la pyroxyline Le bisulfite de soude sursaturé d'acide sulfureux n'agit pas sur la pyroxyline ; au bout de quinze jours de réaction , souvent à la température de 100°, les sels de baryte n'indiquent pas encore la formation de l'acide sulfurique.

Action du protochlorure de fer sur la pyroxyline. J'ai introduit de la pyroxyline, l'une quelconque des deux modifications, dans un matras muni d'un tube de dégagement, et l'ai traitée par un excès de protochlorure de fer. Le protochlorure ne se colore pas d'abord, mais si l'on chauffe au bain-marie, à la température de l'eau bouillante, ce sel prend la couleur que lui communique le bioxyde d'azote, bientôt, en effet, ce gaz se dégage abondamment. On continue de chauffer tant que le dégagement gazeux a lieu; lorsqu'il a cessé, ce qui pour 50 grammes de pyroxyline exige au moins douze heures, on





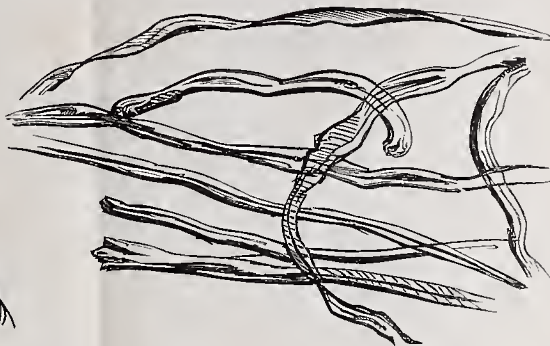
Pyroxyline.



Coton ordinaire.



Pyroxyline du coton régénéré.



Coton régénéré.

peut retirer de l'appareil les fibres de la pyroxyline imprégnées de peroxyde de fer. Après avoir lavé à grande eau, on traite ces fibres par de l'acide chlorhydrique fumant étendu de son volume d'eau, on chauffe légèrement et, lorsque tout l'oxyde de fer a été dissous, on lave à l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle passe sans réaction acide. Les fibres apparaissent alors d'une blancheur éclatante.

Après avoir fait sécher ces fibres, on constate aisément qu'elles ne sont plus des fibres de pyroxyline, car elles brûlent comme brûle le coton; chauffées dans un tube, on ne voit plus trace de vapeurs nitreuses. La matière chauffée avec de la chaux sodée dégage bien encore de l'ammoniaque, mais, par un deuxième traitement au chlorure de fer ou bien en la lavant avec de l'éther alcoolisé, on enlève les dernières traces de pyroxyline non encore réduite.

Les fibres examinées au microscope avec un fort grossissement ressemblent parfaitement aux fibres du coton naturel, comme le montre la troisième figure ci-jointe, dessinée au microscope comme les autres par M. Oppermann. Je le prie de recevoir ici l'expression de ma vive gratitude pour ce service rendu, comme pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner en toutes circonstances.

Ce coton a été transformé en pyroxyline qui fuse aussi bien que son aînée, sans laisser de résidu dans les tubes.

Les quatre figures ci-jointes, parfaitement exactes, montrent bien que le coton régénéré ressemble au coton primitif, et la nouvelle pyroxyline à celle qui l'a précédée: on remarque seulement que le coton régénéré et la pyroxyline qui en provient ont l'air d'avoir été tourmentés; en

pourrait-il être autrement, après avoir passé par de si rudes épreuves?

Je viens de parler comme s'il était prouvé que la matière isolée est bien réellement du coton. C'est qu'il était impossible de s'y méprendre. Je vais cependant prouver que l'apparence n'a pas été trompeuse.

Pour bien m'assurer que le coton était réellement régénéré, j'ai fait plusieurs expériences :

I. La matière, traitée par l'acide sulfurique concentré, s'y dissout en une masse poisseuse sans s'échauffer sensiblement, sans dégagement de gaz et presque sans se noircir; le produit visqueux, traité par l'eau et maintenu à la température de 100° pendant plusieurs heures, a été saturé par du carbonate de baryte, filtré et évaporé en consistance de sirop. Ce sirop traité par l'alcool laissa de la dextrine insoluble dans ce véhicule. L'alcool évaporé abandonna un sirop épais, de saveur franchement sucrée.

Ce sucre a fermenté : j'ai recueilli l'acide carbonique; j'ai distillé le produit fermenté; le produit de la distillation a été enflammé après avoir été mis en contact avec du carbonate de potasse sec; il a brûlé avec une flamme bleue. Trois grammes de sucre ont certainement donné assez d'alcool pour porter 10 grammes d'eau à l'ébullition, à en juger par la durée de la combustion.

II. Les fibres, traitées par l'acide sulfurique concentré et lavées avant qu'elles fussent désagrégées, se colorent en bleu par la teinture d'iode, comme le fait le ligneux.

III. Le dégagement du bioxyde d'azote montre jusqu'à l'évidence la réduction de la pyroxyline. Mais, avant d'opérer la réduction, je m'assurais que la pyroxyline soluble

se dissolvait complétement dans l'éther alcoolisé et que l'insoluble ne laissait pas de résidu en brûlant. Dans tous les cas, enfin, je pesais la pyroxyline employée et le coton obtenu ; c'est ainsi que trois expériences m'ont donné :

1° Pour 55 grammes de pyroxyline insoluble, 28 grammes de coton séché à 100°. Le calcul exige 31gr,4.

2° Pour 50 grammes de pyroxyline soluble, 28gr,90 de coton séché à 70°. Le calcul exige 28gr,6.

3° Pour 15gr,5 de pyroxyline soluble, 7gr,55 de coton. Le calcul exige 8gr,8.

IV. Le coton régénéré donne de nouveau de la pyroxyline; mais elle se dissout dans l'éther alcoolisé, quel que soit le procédé de préparation.

V. Enfin j'ai fait l'analyse élémentaire. Un premier dosage a donné pour 100 :

Carbone = 43,402.
Hydrogène = 6,309.

Un autre dosage du carbone seul a donné :

Carbone, 43,691.

Le calcul exige 44,44 de carbone et 6,18 d'hydrogène pour la composition de la cellulose.

Le coton a donc été régénéré de la pyroxyline.

Ce résultat est important, car, sauf quatre exemples de substitutions inverses[1], on n'avait pas encore de méthode générale pour remonter d'un type dérivé, nitrique,

[1] M. Melsens a régénéré, sous l'influence du potassium, l'acide acétique de l'acide chloracétique et le gaz des marais du chlorure de carbone C^2Cl^4. M. Dessaignes, de son côté (Comptes rendus de la séance de l'académie des sciences du 27 octobre 1851), a régénéré la mannite et le sucre de gland de la nitromannite et de la nitroquercite, à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque.

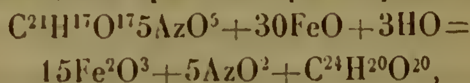
au type primitif. Cet exemple montre une fois de plus toute la fécondité de la théorie des substitutions et de celle des types.

La méthode de substitution inverse que j'ai employée ne s'applique pas seulement à la pyroxyline.

J'ai réussi, en effet, à régénérer de la nitramidine une substance que l'iode colore en bleu, et de la gomme nitrique une substance soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool. Dans ces réductions il se dégage, comme dans celle de la pyroxyline, du bioxyde d'azote. Des expériences commencées me font espérer qu'aucun composé nitrique ne résistera à l'emploi des sels ferreux convenablement choisis.

Le bioxyde d'azote qui se dégage dans ces différentes réactions est d'une pureté remarquable. La réduction de la pyroxyline par les protosels de fer deviendra peut-être un des meilleurs moyens de préparer ce gaz.

Quelle est maintenant la théorie de cette réduction de la pyroxyline par le sel ferreux. La réaction, sans faire aucune hypothèse, est représentée par l'équivalence



$$C^{21}H^{17}O^{17}5AzO^{5}+30FeO+3HO=$$
$$15Fe^{2}O^{3}+5AzO^{2}+C^{24}H^{20}O^{20},$$

mais ce fait de substitution inverse doit être interprété autrement, ainsi que je vais essayer de le démontrer dans les conséquences que je déduis de mes expériences.

Conséquences des expériences qui précèdent.

MM. Florès Domonte et Ménard [1], après avoir traité de la

[1] Comptes rendus de la séance de l'académie des sciences du 9 mars 1847.

pyroxyline par l'éther alcoolisé, trouvèrent qu'une partie se dissout et qu'une autre partie reste insoluble. Ces deux matières ont été analysées.

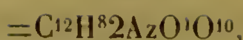
$$\begin{array}{ll} \text{La partie insoluble} & = C^{12}H^{8}O^{8},2AzO^{5} \\ \text{La partie soluble} & = C^{12}H^{9}O^{9},3AzO^{5} \\ \hline \text{Pyroxyline} & = C^{24}H^{17}O^{17},5AzO^{5} \end{array}$$

La somme des deux substances, équivalent à équivalent, représente la pyroxyline.

Il nous semble d'abord que, de ce que la somme de deux formules représente la formule d'un autre composé, on n'est pas en droit d'admettre que ce composé soit formé réellement par la réunion, équivalent à équivalent, de ces deux autres combinaisons. Il aurait fallu que MM. F. Domonte et Ménard prissent le poids de chacune des matières séparées par l'éther; or, le mémoire ne dit pas si cette précaution a été prise.

D'un autre côté, j'ai prouvé, en commençant, que la solubilité de la pyroxyline varie avec la chaleur développée pendant la réaction et qu'il se forme d'autant plus de pyroxyline insoluble que la température est plus basse. Dans une expérience faite dans cette vue, 15 grammes de pyroxyline ne laissèrent qu'un gramme de résidu insoluble, et ce résidu n'était que du coton inaltéré. Or, pour 14 grammes de la partie soluble (en comparant les formules), il faut, c'est évident, plus d'un gramme de la partie insoluble. Évidemment la partie insoluble que ces messieurs ont analysée contenait du coton non altéré.

Enfin, MM. F. Domonte et Ménard concluent que la matière insoluble est de la cellulose binitrique



$$=C^{12}H^{8}2AzO^{4}O^{10},$$

tandis que la partie soluble est du glucose trinitrique $=C^{12}H^{9}3AzO^{4}O^{12}$. La régénération équivalente du coton contredit manifestement cette manière de voir.

2° La pyroxyline contient de la vapeur nitreuse et de l'acide nitrique.

En effet, l'acide nitrique étendu n'est pas attaqué par l'acide sulfhydrique, encore bien moins lorsqu'il est combiné. Or l'hydrogène sulfuré n'attaque pas la dissolution éthérée de la pyroxyline. La plupart des composés qui contiennent AzO^{4} sont réduits par l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre; or, le produit obtenu par l'action de la potasse est réduit avec dépôt de soufre par l'acide sulfhydrique.

D'autre part, les liqueurs séparées du précipité obtenu sous l'influence de la potasse saturée par un acide, contiennent de l'azotate et pas d'azotite; au contraire, lorsque l'action de la potasse a enlevé tous les éléments nitriques de la pyroxyline, les acides dégagent de la vapeur nitreuse, lorsqu'on en verse un excès dans la dissolution. S'il s'est formé de l'azotite, c'est qu'il y a dans la molécule de l'acide azoteux ou de l'acide hypoazotique; or, on ne connaît pas de cas de substitution d'acide azoteux, donc c'est l'acide hypoazotique qui y existe; or, comme



$$2AzO^{4}+2KO=AzO^{5}KO+AzO^{3}KO,$$

on comprend que par l'action de la potasse, à la limite extrême de la réaction, il ait pu se former de l'azotite.

La pyroxyline et les combinaisons que j'ai fait connaître doivent donc se représenter par les formules théoriques suivantes :

$C^{24}H^{17}3AzO^4O^{20},2AzO^5$ = pyroxyline
$C^{24}H^{17}3AzO^4O^{20},AzO^5$ = produit de l'action de H^3Az.
$C^{24}H^{17}3AzO^4O^{20}$ = produit de l'action de KO.
$C^{24}H^{20}O^{20}$ = coton.

Dans la réduction de la pyroxyline par les sels ferreux, il faut donc admettre la décomposition de l'eau, dont l'oxygène d'un côté s'unit au protoxyde de fer, tandis que son hydrogène se substitue à la vapeur nitreuse.

3° Cette conclusion, je l'aborde avec crainte; mais elle me semble nécessaire.

Si les conséquences précédentes de mon travail sont exactes, il s'ensuit qu'on doit doubler la formule de la cellulose et l'écrire $C^{24}H^{20}O^{20}$. En effet, il est plus simple d'admettre que trois équivalents de vapeur nitreuse se sont substitués à trois équivalents d'hydrogène dans $C^{24}H^{20}O^{20}$ que de supposer qu'un équivalent et demi s'est d'abord substitué à un équivalent et demi d'hydrogène, pour que les deux molécules se groupent ensuite en une seule pour s'unir, enfin, à un ou deux équivalents d'acide nitrique.

Il y a des avantages et pas d'inconvénients à doubler la formule de la cellulose. Cette manière de voir fait comprendre, en effet, la différence qui existe entre la cellulose et la fécule; comment la cellulose se change en matière amylacée par l'action de l'acide sulfurique, puis en sucre sous la même influence; ces transformations seraient ainsi comparables à celle que subit la glucose sous l'influence des ferments, lorsqu'elle se change en acide lactique.

4° Il est certain qu'il existe des termes intermédiaires entre la cellulose et la combinaison obtenue sous l'influence de la potasse; mais, comme ils sont difficiles à sé-

parer et que le temps ne m'a pas permis d'achever mon travail, j'admettrai provisoirement leur existence.

5° Si l'on admet que la formule de la cellulose soit $C^{24}H^{20}O^{20}$, la nomenclature de la série nitrique de cette substance devient très-simple; en effet :

$C^{24}H^{20}O^{20}$ = cellulose;
$C^{24}H^{19}AzO^{4}O^{20}$? = nitro-cellulose;
$C^{24}H^{18}2AzO^{4}O^{20}$? = binitro-cellulose;
$C^{24}H^{17}3AzO^{4}O^{20}$ = trinitro-cellulose;
$C^{24}H^{17}3AzO^{4}O^{20}$, AzO^{5} = azotate de trinitro-cellulose;
$C^{24}H^{17}3AzO^{4}$, $2AzO^{5}$ = biazotate de trinitro-cellulose,

en donnant aux mots azotate et biazotate la même signification que dans chlorhydrate et bichlorhydrate d'essence de térébenthine ou dans chlorhydrate d'hydrogène carboné trichloré, sans admettre pour cela que la trinitro-cellulose soit une base.

En résumé, la thèse que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de la Faculté, contient les faits nouveaux suivants :

Preuves de l'existence de deux modifications de la pyroxyline.

Préparation de l'azotate de trinitro-cellulose.

Préparation de la trinitro-cellulose.

Transformation de la pyroxyline en sucre par l'action des bases alcalines.

Substitution inverse de l'hydrogène à la vapeur nitreuse par les protosels de fer.

Régénération du coton de la pyroxyline.

Régénération de l'amidon de la nitramidine.

Régénération de la gomme de la gomme nitrique.

Nouvelle méthode de préparation du bioxyde d'azote.

Préparation d'un composé nouveau par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la trinitro-cellulose.

Conclusions théoriques.

Nomenclature rationnelle conforme à la théorie des types, des composés nitrés de la cellulose.

Vu et admis à la soutenance.

Strasbourg, le 4 août 1853.

Le doyen,

A. DAUBRÉE.

Permis d'imprimer.

Le recteur de l'Académie du Bas-Rhin,

AL. DONNÉ.